

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

2 301 575

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 76 05020

(54) **Matières de revêtement aqueuses.**

(51) **Classification internationale (Int. Cl.²). C 09 D 3/00.**

(22) **Date de dépôt 24 février 1976, à 14 h 13 mn.**

(33) (32) (31) **Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne le
24 février 1976, n. P 25 07 884.6 au nom de la demanderesse.***

(41) **Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 38 du 17-9-1976.**

(71) **Déposant : Société dite : BASF AKTIENGESELLSCHAFT, résidant en République
Fédérale d'Allemagne.**

(72) **Invention de :**

(73) **Titulaire : *Idem* (71)**

(74) **Mandataire : Robert Bloch. Conseil en brevets d'invention, 39, avenue de Friedland,
75008 Paris.**

La présent invention concern un procédé de préparation de dispersions aqueuses de matières de revêtement pour des peintures et vernis d'un haut brillant, dispersions qui sont exemptes de dispersants et qui renferment tout au plus de faibles quantités de composés organiques à bas poids moléculaire.

Les matières de revêtement se présentent normalement sous forme de solutions dans des solvants organiques. Pour éviter une pollution atmosphérique on s'efforce de remplacer les solvants organiques au moins en majeure partie. C'est ainsi qu'on a mis au point des dispersions de vernis aqueuses qui doivent cependant en général être stabilisées par addition de dispersants. Ces protecteurs colloïdaux et savons hydrophiles altèrent les propriétés des revêtements obtenus, notamment leur résistance à l'eau, aux détergents et aux intempéries.

Dans le brevet allemand n° 1 519 041, on décrit des dispersions aqueuses de vernis qui sont exemptes de dispersants à bas poids moléculaire et qui ne présentent donc pas les inconvénients signalés. On les prépare en dispersant dans l'eau une solution organique d'un liant contenant des groupes carboxyles, en neutralisant les groupes carboxyles en partie par des amines et en additionnant la dispersion, le cas échéant, de pigments. Cette dispersion renferme cependant encore des quantités notables de solvants organiques qui, lors de la cuisson ou du séchage subséquents des revêtements, sont cédés à l'air et sont donc gênants pour l'environnement. Les peintures d'un assez fort pouvoir couvrant, c'est-à-dire d'une teneur élevée en pigments, sont nettement moins brillantes que les vernis en solution, de sorte que les dispersions de vernis aqueuses de ce type ne conviennent pas, par exemple, comme peintures pour automobiles.

On s'est donc attaché à mettre au point des dispersions aqueuses de matières de revêtement qui sont pratiquement exemptes de dispersants, qui ne renferment qu'un minimum de composés organiques à bas poids moléculaire et qui peuvent être travaillées même avec une forte proportion d'extrait sec. Les revêtements obtenus à partir de ces dispersions doivent présenter de bonnes caractéristiques en tant que vernis et résister à l'eau, aux détergents et aux intempéries. On s'est proposé en outre de mettre au point des matières de revêtement à base de dispersions aqueuses permettant d'obtenir des peintures et vernis d'un haut

brillant.

La présente invention concerne des matières de revêtement dispersées dans l'eau sous forme de particules discrètes d'un diamètre compris entre 0,1 et 10 μ m, ces particules renfermant :

- 5 A) un liant A polymère contenant des groupes carboxyles,
- B) 1 à 100 équivalents, rapportés à A, d'une amine ou d'ammoniaque, B,
- C) 10 à 150 % en poids, rapportés à A, de pigments ou de charges C dispersés dans le liant,
- 10 D) le cas échéant, 5 à 200 % en poids, rapportés à A, d'un réticulant D pour le liant.

Les dispersions aqueuses selon l'invention sont pratiquement exemptes de dispersants devant être ajoutés normalement aux substances polymères pour obtenir une dispersion aqueuse stable. On
15 peut supposer que la stabilité des dispersions selon l'invention est assurée par la présence des groupes carboxyles du liant A qui sont au moins en partie neutralisés. Sans neutralisation, on n'obtient pas de dispersions stables.

Les dispersions aqueuses selon l'invention renfermeront, rapportés au poids de l'extrait sec, avantageusement moins de 5 % de composés organiques à bas poids moléculaire E, de préférence moins de 3 %. Il est même indiqué de renoncer à toute addition de composés organiques à moins qu'on désire, par l'adjonction de certains solvants, abaisser la température de ramollissement des polymérisats
25 ou influencer sur la viscosité ou les propriétés d'écoulement. Il n'est d'ailleurs pas exclu que, lors de la préparation du solvant organique par distillation azéotropique, il en reste encore des traces dans la dispersion aqueuse.

Les matières de revêtement renferment, comme composant principal, au moins un liant polymère A renfermant des groupes carboxyles ;
30 les polyacrylates et les polyester d'un indice d'acide compris entre 5 et 150, de préférence entre 10 et 100, conviennent particulièrement bien.

Les polyacrylates sont des copolymérisats d'esters acryliques avec des monomères renfermant des groupes carboxyles. On peut les préparer, par exemple, à partir de :

- 35 a) 20 à 98 % en poids, d'un ester d'acide acrylique ou d'acide méthacrylique et d'un alcool monovalent en C₁ à C₁₂, de préférence en C₁ à C₄,
- 40 b) 2 à 25 %, en poids, d'un acide carboxylique insaturé, de préférence 4 à 10 % en poids,

- c) 0 à 30 %, en poids, d'un composé insaturé contenant des groupes hydroxyles, de préférence 4 à 20 % en poids,
- d) 0 à 60 % en poids d'autres comonomères.

Comme monomères sont appropriés, par exemple :

- 5 a) Les esters d'acide acrylique ou d'acide méthacrylique et de méthanol, d'éthanol, de butanols ou d'éthylhexanol. L'acrylate de n-butyle et le méthacrylate de méthyle sont utilisés de préférence.
- 10 b) L'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'acide maléique, l'acide fumarique. L'acide acrylique et l'acide méthacrylique sont utilisés de préférence.
- 15 c) Les esters d'acide acrylique ou d'acide méthacrylique et d'éthanediol, de propanediol, de butanediol, ou les produits de réaction de ces acides avec des composés mono-époxydes, comme le glycide; des alcools insaturés, comme l'alcool allylique ou le vinylthioéthanol. L'acrylate d'hydroxyéthyle, l'acrylate d'hydroxypropyle et le monoacrylate de butanediol sont utilisés de préférence.
- 20 d) Le styrène, l' α -méthylstyrène, le vinyltoluène, l'acrylamide, le méthacrylamide, ainsi que leurs composés N-hydroxyméthyliques, le cas échéant éthérifiés; le méthacrylate de glycidyle, le diacétone-acrylamide. Le styrène est utilisé de préférence.

Les polyacrylates sont avantageusement préparés par polymérisation en solution. Comme solvants, on utilise avantageusement ceux qui ne sont pratiquement pas miscibles avec l'eau, comme le benzène, le toluène, le xylène, l'acétate d'éthyle ou l'acétate de butyle. Si le polymérisat n'est pas soluble dans ces solvants, on peut également utiliser des solvants miscibles avec l'eau, par exemple le butanol, l'isopropanol, l'éthanol ou des

25 mélanges de solvants composés de solvants miscibles avec l'eau et de solvants non miscibles avec l'eau. Le choix du solvant peut être déterminé par le type du polymérisat mis en oeuvre. De façon

30 avantageuse, on utilise le xylène, l'acétate de butyle ainsi que des mélanges de xylène et de butanol. La polymérisation peut être

35 déclenchée par les initiateurs usuels engendrant des radicaux, comme le nitrile azodiisobutyrique, le peroxyde de benzoyle, le perpivalate de tert.-butyle, le perbenzoate de tert.-butyle. Pour

40 amener le poids moléculaire à la valeur désirée, on peut utiliser conjointement des régulateurs, par exemple le tert.-dodécylmercaptopan ou le mercapto-éthanol. Les polymérisats présentent géné-

ralement des poids moléculaires compris entre 1 000 et 30 000.

- Les polyesters sont obtenus à partir de polyacides carboxyliques, comme l'acide téréphtalique, l'acide isophtalique, l'acide phtalique, l'acide adipique, l'acide trimellique, l'acide pyromellique ou les dérivés de ces acides, d'une part, et de polyols, comme l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, le néopentylglycol, l'hexanediol, l'hydroxypivalate de néopentylglycol ou le triméthylolpropane, d'autre part. On peut les préparer d'après des procédés usuels, par exemple par condensation par fusion.
- Pour les peintures et vernis d'un haut brillant qui ne seront pas cuits au four, il est indiqué de maintenir une basse température de ramollissement pour le liant polymère A, c'est-à-dire inférieure à 30°C, de préférence inférieure à 15°C. La température de ramollissement peut être réglée au degré voulu par addition de solvants E ou de plastifiants solubles dans les préparations pigment/liant dispersées. On n'aura toutefois recours à cette mesure que dans des cas exceptionnels. Comme solvants ou comme plastifiants permettant de corriger légèrement la température de ramollissement, conviennent, par exemple, des alcools, notamment les alcools supérieurs et les éthers de glycols, des hydrocarbures aliphatiques-aromatiques, comme le toluène ou le xylène, des esters, par exemple l'acétate de butyle, ou encore des plastifiants, comme le phtalate de dihexyle, le phtalate de dibutyle ou le sébacate d'hexyle. Les composés précités ou d'autres composés semblables se vaporisant lors du séchage ou de la cuisson, on évitera d'en ajouter de trop fortes quantités.

- Pour obtenir une dispersion aqueuse stable, les groupes carboxyles du liant A doivent, comme il est mentionné plus haut, se trouver au moins en partie à l'état neutralisé dans la dispersion. Pour la neutralisation, on utilise des amines ou l'ammoniaque, B, de préférence des amines tertiaires, comme la triméthylamine, la triéthylamine, la tributylamine, la diméthyléthanolamine, la diéthyléthanolamine, la méthyl-diéthanolamine, la triéthanolamine ou la pyridine. Les groupes carboxyles peuvent être neutralisés à raison de 1 à 100 %, de préférence de 10 à 90 %. La stabilité de la dispersion dépend du degré de neutralisation; la quantité optimale d'amine peut être déterminée facilement par de simples essais préliminaires.

- Le liant A renferme, rapporté au poids de A, 10 à 150 % de pigments ou de charges C dispersés, de préférence 20 à 100 %. Le

bioxyde de titane, les pigments d'oxydes de fer, le noir de fumée, le kaolin et la bentonite sont préférés.

Dans le cas où les matières de revêtement doivent être réticulées sur le support par cuisson, il est indiqué d'ajouter au
5 liant A un réticulant D. Conviennent comme réticulants toutes les substances bi- et polyfonctionnelles qui sont capables de réagir avec les groupes fonctionnels du liant A (par exemple des groupes carboxyles ou hydroxyles). Un avantage particulier des ma-
10 tières de revêtement aqueuses selon l'invention réside dans le fait que les réticulants ne doivent pas être solubles ou dispersables dans l'eau, mais qu'ils peuvent être introduits dans l'eau par le liant dispersé.

Suivant les caractéristiques qu'on exige des matières de revêtement aqueuses, la quantité de réticulant D peut varier entre
15 5 et 200 % en poids, rapportés au liant A. Une quantité comprise entre 10 et 100 % en poids est préférée.

Comme réticulants D conviennent :

- a) des polyisocyanates masqués, notamment des di- et des triisocyanates dont les groupes isocyanates sont fixés à des restes
20 aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques et sont masqués par des produits de masquage à acidité CH, NH ou OH. A titre d'exemples de polyisocyanates appropriés, on indiquera l'hexaméthylène-diisocyanate, l'isophorone-diisocyanate, le toluylène-diisocyanate, le diphénylméthane-diisocyanate, le 2,2,4-tri-
25 méthylhexaméthylène-diisocyanate, le dicyclohexylméthane-diisocyanate, les xylylène-1,3- et 1,4-diisocyanate, les biurets à base d'hexaméthylène-diisocyanate. Comme exemples d'agents de masquage appropriés, on indiquera les esters d'acide malonique, les esters d'acide méthylmalonique, l'acétate d'éthyle, le
30 dinitrile malonique, l'acétylacétone, les méthylène-disulfones, les phénols, les alcools tertiaires, les oximes, par exemple l'acétonoxime, la diéthylcétonoxime, l'acétophénonoxime, la cyclohexanonoxime; les lactames, par exemple le caprolactame, le capryllactame; des imides, comme le phtalimide, le glutarimide ou l'imidazole; les amides d'acides aliphatiques monosubstitués sur l'azote, les amines aromatiques secondaires et d'
35 autres composés semblables.
- b) Des composés époxydes portant au moins deux groupes époxydes dans la molécule, par exemple les produits de la réaction de
40 composés polyhydroxylés, notamment de phénols à plusieurs

noyaux, comme le bis-phénol A avec l'épichlorhydrine, les esters diglycidiques d'acide téréphtalique ou d'acide isophtalique, les produits de la réaction de polyisocyanates avec le glycide, l'isocyanurate de triglycidyle, ainsi que les

5

homo- et les copolymérisats du (méth)acrylate de glycidyle.
c) Les produits de condensation amine/formaldéhyde tels qu'ils sont décrits dans Houben-Weyl "Méthodes de chimie organique", tome 14/2, pages 319 à 402, par exemple les produits obtenus par réaction d'urée, de mélamine ou de benzoguanamine avec

10

le formaldéhyde. Ces produits peuvent être éthérifiés en tout ou partie avec des alcools en C_1 à C_8 , de préférence en C_1 à C_4 , ou avoir subi une condensation initiale partielle pour obtenir des produits à poids moléculaire assez élevé.

15

On peut en outre opérer en présence de catalyseurs de réticulation usuels qu'on utilise dans des proportions allant jusqu'à 3 % rapportés au poids de la matière de revêtement, par exemple des acides comme l'acide p-toluène-sulfonique pour la réticulation avec des aminoplastes, des sels d'ammonium quaternaires pour la réticulation avec des composés époxydes, des

20

amines tertiaires ou des sels d'étain pour la réticulation avec des isocyanates.

Pour régler la viscosité, on peut ajouter de faibles quantités (inférieures à 5 % rapportés au poids de l'extrait sec) d'alcools ou d'amines, E.

25

Les matières de revêtement sont dispersées dans l'eau sous forme de particules discrètes présentant un diamètre variant entre 0,1 et 10 μm , de préférence entre 0,2 et 5 μm . Ces particules constituent, elles aussi, une dispersion de pigments ou de charges, C, dans le liant A et, le cas échéant, le réticulant D.

30

Lors de la préparation des dispersions aqueuses selon l'invention, on part de la solution du liant A dans un solvant organique. De façon avantageuse, on utilise directement la solution qui se forme lors de la préparation préférée du liant par polymérisation en solution. On peut cependant aussi partir d'un liant solide et dissoudre ce dernier dans un solvant organique. Les solvants indiqués plus haut conviennent. Leur point d'ébullition sera de préférence inférieur à 170°C.

35

Les pigments et les charges, C, sont dispersés directement dans la solution organique du liant A. On obtient ainsi une

40

répartition uniforme des composants; lorsque le pigment ou la charge passe ensuite dans la phase aqueuse, il reste dispersé dans le liant. De cette manière, on peut obtenir, à partir des dispersions aqueuses, des peintures et vernis d'un fort pouvoir couvrant et d'un haut brillant, contrairement à ce qui se passe lorsqu'on ajoute, d'après des procédés connus, les pigments ou les charges seulement ultérieurement à la dispersion aqueuse du liant.

Le produit de neutralisation B et le réticulant D peuvent, eux aussi, être ajoutés directement à la solution organique. Il est toutefois aussi possible d'introduire le neutralisant B dans l'eau que l'on mélange ensuite, dans le stade opératoire suivant, avec la phase organique. Dans certains cas il peut être indiqué d'ajouter le réticulant D, par exemple sous forme d'une solution organique, au mélange composé de la solution organique du liant A et de l'eau. Le réticulant, par exemple sous forme d'une solution aqueuse, peut toutefois aussi être mélangé avec la dispersion aqueuse qu'après la distillation.

Une mesure essentielle dans le cadre de la présente invention réside dans le fait que la dispersion dans le solvant organique est dispersée dans l'eau et que le solvant organique est séparée de cette dispersion aqueuse par distillation azéotropique. La quantité d'eau à utiliser dans ce cas sera calculée de manière qu'il se forme une dispersion aqueuse à 20 - 80 % en poids, de préférence à 40 - 70 % en poids.

La phase organique et l'eau sont avantageusement mélangées par brassage. Après le mélange ou, lorsqu'on opère en continu, également pendant le mélange, on sépare le solvant organique par distillation. La distillation peut avoir lieu à la pression normale ou sous pression réduite; la température est avantageusement maintenue entre 30 et 90°C, notamment entre 40 et 70°C. On distille, le cas échéant avec addition d'eau fraîche, jusqu'à ce que la dispersion ne renferme pratiquement plus de solvant organique. On obtient ainsi une dispersion secondaire aqueuse qui est pratiquement exempte de dispersants et de composés organiques à bas poids moléculaire, ce qui la distingue avantageusement des dispersions primaires qui sont obtenues, par exemple, par polymérisation en émulsion de monomères en présence d'émulsifiants.

Aux dispersions aqueuses ainsi obtenues peuvent être additionnées, comme indiqué plus haut, des auxiliaires usuels pour vernis, tels que plastifiants, régulateurs de la viscosité et

solvants E dans des proportions inférieures à 5 % en poids, rapportés à l'extrait sec; de catalyseurs dans des proportions allant jusqu'à 3 % en poids; et dans certains cas, seulement à ce stade de la préparation, le réticulant D.

5 Un avantage particulier réside dans le fait que les dispersions aqueuses se laissent bien travailler, même avec une forte teneur en solides, par exemple supérieure à 50 % en poids. C'est ainsi qu'on peut obtenir, par application au pistolet, des revêtements d'une épaisseur comprise entre 50 et 70 μm qui sont
10 exempts d'irrégularités superficielles. L'application peut également être effectuée au trempé ou à la calandre. Les matières de revêtement conviennent pour le vernissage des métaux, du bois, des matières plastiques et des matières en céramique et, notamment, pour peindre des carrosseries d'automobiles.

15 Dans le cas où une réticulation n'est pas envisagée, le séchage peut s'effectuer par voie physique par évaporation de l'eau. Les revêtements peuvent toutefois aussi être cuits au four à des températures comprises entre 100 et 300°C, de préférence entre 120 et 200°C. Il y a alors réticulation, soit au sein des
20 molécules lorsqu'il s'agit d'un liant A autoréticulant, soit entre les molécules par réaction des groupes fonctionnels du liant A avec le réticulant D. Ce qui est important, c'est qu'il n'y a pas de dégagement, ou seulement très faible, de solvant organique E, de sorte que les matières de revêtement selon l'in-
25 vention peuvent être considérées comme n'étant pas gênantes pour l'environnement.

Les parties et les pourcentages indiqués dans les exemples suivants s'entendent en poids.

EXEMPLE 1

30 1 000 parties d'une solution butanolique à 50 % d'un copolymérisat A obtenu à partir de 55 parties de méthacrylate de méthyle, 20 parties de N-butoxyméthylméthacrylamide, 14 parties d'acrylate d'éthyle, 50 parties d'acrylate d'hydroxypropyle et
35 6 parties d'acide acrylique sont additionnées de 10 parties de diméthyléthanolamine B. On ajoute ensuite 500 parties de bioxyde de titane C et on homogénéise dans un broyeur à boulets.

On introduit le mélange dans un récipient à agitateur comportant des conduites d'arrivée et un dispositif de distillation, et on fait arriver goutte à goutte de l'eau, en brassant,
40 à une température intérieure comprise entre 94 et 98°C, en sé-

parant en même temps par distillation un mélange azéotropique composé d'eau et de butanol. L'arrivée d'eau est réglée de manière à ce que le distillat soit remplacé par une quantité d'eau légèrement plus élevée, une fois tout le butanol séparé, de sorte que la dispersion obtenue présente une teneur en solides de 40 %. Sa viscosité s'élève à 230 cPo. La dispersion peut être appliquée directement au pistolet. Par application sur des tôles à emboutir dégraissées, exemptes de couche de fond, et cuisson subséquente pendant 30 minutes à 150°C, on obtient une peinture dure et élastique d'un haut brillant.

EXEMPLE 2

- a) On disperse 250 parties de bioxyde de titane C dans 1 000 parties d'une solution à 50 % dans du xylène d'un copolymérisat A (indice K = 24) obtenu à partir de 25 parties de méthacrylate de méthyle, 150 parties de styrène, 300 parties d'acrylate de butyle, 250 parties d'acrylate d'hydroxypropyle et 50 parties d'acide acrylique.
- b) On mélange 1 125 parties de la solution pigmentée avec 11,5 parties de diéthanoline B et 1 000 parties d'eau. On sépare du mélange, par distillation sous 80 mm Hg, un mélange xylène/eau jusqu'à ce qu'il ne passe plus de xylène. On obtient une dispersion à 55 % d'extraît sec.
- c) On mélange 100 parties de la dispersion avec 20 parties d'une résine mélamine/formaldéhyde D du commerce. On applique la peinture aqueuse au pistolet sur des tôles à emboutir et on la cuit pendant 30 minutes à 150°C. On obtient un vernis dur et élastique d'un haut brillant.

EXEMPLE 3

- a) 1 000 parties d'une solution à 50 % dans du xylène d'un copolymérisat (indice K = 26) obtenu à partir de 825 parties de méthacrylate de méthyle, 150 parties de styrène, 360 parties d'acrylate de butyle, 7,5 parties d'acrylate d'hydroxypropyle et 90 parties d'acide acrylique, sont additionnées de 25 parties d'une N-méthyloldiacétylène-urée étherifiée servant de plastifiant, de 420 parties de bioxyde de titane C et de 300g de billes de porcelaine, et sont dispersées dans un mélangeur à bascule.
- b) Dans 1 341 parties du vernis pigmenté on introduit, en l'espace de 2 heures, une solution de 11,5 parties de diméthyléthanolamine B dans 1 000 parties d'eau entraînant en même

temps le mélange xylène/eau par distillation sous 80 mm Hg. On porte la teneur en solides du mélange à 52 %, par addition de 120 parties d'eau et de 60 parties d'éther butylique de l'éthylèneglycol (E) servant d'agent d'écoulement.

- 5 c) La dispersion aqueuse pigmentée ainsi obtenue est appliquée sur une tôle d'acier et est séchée pendant 24 heures à la température ambiante. On obtient un revêtement élastique d'un haut brillant.

R E V E N D I C A T I O N S

=====

- 1.- Dispersions aqueuses de matières de revêtement pratiquement exemptes de dispersants, présentant une teneur en solides comprise entre 20 et 80 % en poids, et caractérisées par le fait que les matières de revêtement sont dispersées dans l'eau sous forme de particules discrètes de diamètre compris entre 0,1 et 10 μ m, ces particules contenant :
- A) un liant A polymère contenant des groupes carboxyles,
 - B) 1 à 100 équivalents, rapportés à A, d'une amine ou d'ammoniaque, B,
 - C) 10 à 150 % en poids, rapportés à A, de pigments ou de charges C dispersés dans le liant,
 - D) le cas échéant, 5 à 200 % en poids, rapportés à A, d'un réticulant D pour le liant.
- 2.- Procédé de préparation des matières de revêtement aqueuses selon la revendication 1, dans lequel on prépare une solution, dans un solvant organique, d'un liant A polymère renfermant des groupes carboxyles et présentant un indice d'acide compris entre 5 et 150, on neutralise 1 à 100 équivalents des groupes carboxyles du liant A par des amines ou de l'ammoniaque B, on disperse dans la solution organique 10 à 150 % en poids, rapportés à A, de pigments ou de charges C, on ajoute, le cas échéant, des réticulants D pour le liant en quantités comprises entre 5 et 200 % rapportés au poids de A, ce procédé étant caractérisé par le fait qu'on disperse la dispersion dans le solvant organique dans de l'eau contenant, le cas échéant, l'amine ou l'ammoniaque B utilisées pour la neutralisation, et qu'on sépare le solvant pratiquement complètement de la dispersion aqueuse par distillation azéotropique.